

# LIQUID CRYSTAL ORIENTATION AGENTS AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE WITH THE USE THEREOF

**Publication number:** WO02100949 (A1)

**Publication date:** 2002-12-19

**Inventor(s):** YAMADA TOMOHISA [JP]; FUKURO HIROYOSHI [JP]; ENDO HIDEYUKI [JP] +

**Applicant(s):** NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]; YAMADA TOMOHISA [JP]; FUKURO HIROYOSHI [JP]; ENDO HIDEYUKI [JP] +

**Classification:**

**- International:** C08G73/10; C08K5/18; G02F1/1337; C08G73/00; C08K5/00; G02F1/13; (IPC1-7): C08G73/10; C08K5/18; C08L79/08; G02F1/1337

**- European:** C08G73/10; G02F1/1337C3; C08K5/18

**Application number:** WO2002JP05798 20020611

**Priority number(s):** JP20010176630 20010612

**Also published as:**

EP1403325 (A1)  
EP1403325 (B1)  
US2004167314 (A1)  
US7144607 (B2)  
TW245948 (B)

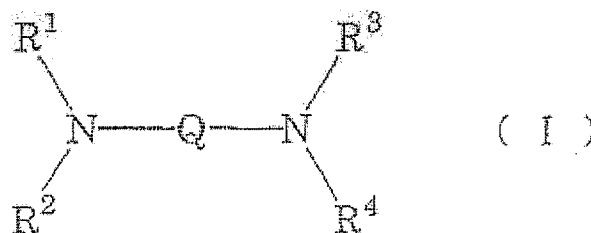
more >>

**Cited documents:**

JP9298089 (A)  
JP6338392 (A)  
JP62280288 (A)  
US3990984 (A)

## Abstract of WO 02100949 (A1)

Polyimide-based liquid crystal orientation agents containing the structure represented by the following formula (I): (I) wherein Q represents a single bond or a divalent organic group; and R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> may be either the same or different and each represents an aromatic group.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02002/100949

発行日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(43) 国際公開日 平成14年12月19日(2002.12.19)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>G02F 1/1337  
C08K 5/18  
C08L 79/08  
C09K 19/56

F1

G02F 1/1337 525  
C08K 5/18  
C08L 79/08 Z  
C09K 19/56

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

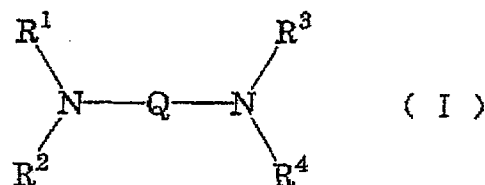
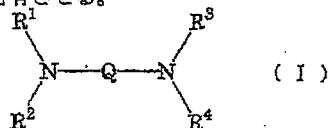
出願番号 特願2003-503710(P2003-503710)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2002/005798  
 (22) 国際出願日 平成14年6月11日(2002.6.11)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-176630(P2001-176630)  
 (32) 優先日 平成13年6月12日(2001.6.12)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, C, H, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, P, T, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(71) 出願人 000003986  
日産化学工業株式会社  
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1  
 (74) 代理人 100090918  
弁理士 泉名 謙治  
 (74) 代理人 100082887  
弁理士 小川 利春  
 (74) 代理人 100072774  
弁理士 山本 豊三  
 (72) 発明者 山田 智久  
千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内  
 (72) 発明者 袋 裕善  
千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向処理剤及びそれを用いた液晶表示素子

## (57) 【要約】

ポリイミド系の液晶配向処理剤中に、式(I)で示される構造を含有させる。

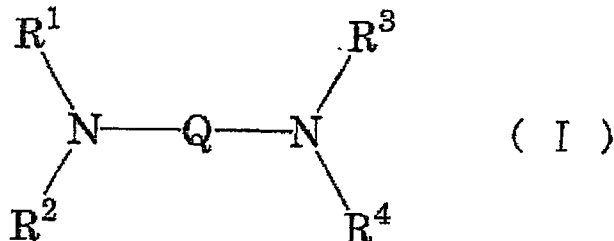


(ただし、式(I)中のQは単結合または2価の有機基を表し、 $R^1 \sim R^4$ は芳香族基を表し、 $R^1 \sim R^4$ は互いに異なっても同じでも良い。)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の式 (I) で示される構造を含有することを特徴とするポリイミド系の液晶配向処理剤。



10

(ただし、式 (I) 中の Q は単結合または 2 価の有機基を表し、 $R^1 \sim R^4$  は芳香族基を表し、 $R^1 \sim R^4$  は互いに異なっても同じでもよい。)

## 【請求項 2】

ポリアミック酸およびポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の重合体と、式 (I) で示される構造を有する化合物および／または重合体とを含有する請求項 1 に記載の液晶配向処理剤。

## 【請求項 3】

式 (I) で示される構造を有する、ポリアミック酸およびポリイミドから選ばれる、少なくとも 1 種の重合体を含有する請求項 1 に記載の液晶配向処理剤。

20

## 【請求項 4】

式 (I) で示される構造を有する化合物をポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の重合体を含有する溶液に混合させたものである請求項 2 に記載の液晶配向処理剤。

## 【請求項 5】

式 (I) で示される構造を有する重合体をポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の重合体を含有する溶液に混合させたものである請求項 2 に記載の液晶配向処理剤。

## 【請求項 6】

式 (I) で示される構造を直接導入した、ポリアミック酸またはポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の重合体を含有する溶液である請求項 3 に記載の液晶配向処理剤。

30

## 【請求項 7】

式 (I) で示される構造を有する、ポリアミック酸またはポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物と、式 (I) で示される構造を有するジアミンを含むジアミンとを反応させて得られたものである請求項 3 または 6 に記載の液晶配向処理剤。

## 【請求項 8】

請求項 1 ～ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向処理剤から形成された液晶配向膜を備えた液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 技術分野

40

本発明は、液晶表示素子用途として、電気的特性、信頼性に優れた液晶配向膜を与える液晶配向処理剤、及び該液晶配向処理剤を用いた液晶表示素子に関する。

## 背景技術

液晶表示素子は、現在ネマティック液晶を用いた表示素子が主流であり、 $90^\circ$  ツイストしたツイストネマティック (TN) 素子、通常  $180^\circ$  以上ツイストしたスーパーツイストネマティック (STN) 素子、薄膜トランジスターを使用したいわゆる TFT 液晶素子、更には、視角特性を改良した横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子等と種々の方式による表示素子が実用化されている。

これら表示素子用の液晶配向膜としては、ポリイミド前駆体や可溶性ポリイミドの溶液、もしくはこれらの混合溶液を塗布、焼成した後、ラビングなどによる配向処理をし、また

50

は、焼成後に特別な配向処理はしないで用いることが工業的に広く用いられている。  
この液晶配向膜に求められる特性としては、透明性、耐熱性、耐薬品性などの基礎的な物性はもとより、良好な液晶配向性、安定で適切な大きさを持った液晶傾斜配向角といった液晶との界面特性、さらには液晶表示素子を駆動させた際の、電圧保持率、電荷蓄積量といった電気特性など、様々な要求が挙げられる。

また、液晶表示素子の製造上の観点からは、液晶配向処理剤の保存安定性、基板に対する印刷性などのワニス特性や、その塗膜をラビング処理する際の傷、削れ耐性、静電気の発生し易さ抜け易さなどの特性も重要となる。

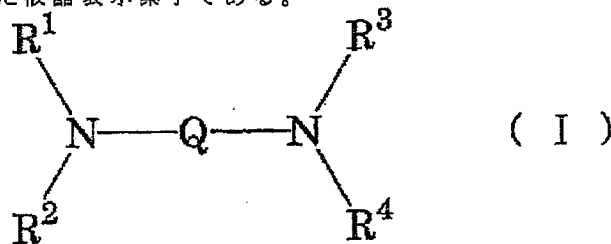
上記特性の内、電圧保持率、電荷蓄積量などの電気特性は、TFTなどのアクティブマトリクス駆動方式を用いた液晶セルでは特に重要なものであり、様々な手法が提案されている。例えば、特開平6-228061号公報では、ポリイミド骨格中のエーテル結合が電気特性を悪化させることに着目し、ポリイミドの原料としてエーテル結合を含まない特定構造のジアミノ化合物を提案している。また、特開平8-76128号公報では、ポリイミド系の高分子にカルボン酸無水物基や3級アミン基を一個持つ化合物を添加する方法が提案されている。

#### 発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、ネマティック液晶を用いた種々の表示素子に用いられるポリイミド系の液晶配向膜において、電圧保持率を向上し、または殆ど低下させず、かつ蓄積電荷を低減するための新たな手段の提供である。

本発明者は上述した問題を解決するための手段を鋭意検討した結果、ポリイミドやポリイミド前駆体を主成分とする液晶配向膜（本発明では、ポリイミド系の液晶配向膜という）を形成させるための組成物（本発明では、ポリイミド系の液晶配向処理剤という）に特定の構造を含有させることによって、蓄積電荷特性、電圧保持特性といった電気特性を向上させることを見出すに至ったものである。

即ち、本発明の液晶配向処理剤は、下記式（I）で示される構造を含有するポリイミド系の液晶配向処理剤であり、本発明の液晶表示素子は、該液晶配向処理剤から形成される液晶配向膜を備えた液晶表示素子である。



（ただし、式（I）中のQは単結合または2価の有機基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は芳香族基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに異なっても同じでも良い。）

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリイミド系の液晶配向処理剤は、式（I）で示される構造を含有することを特徴とするものであって、その含有形態は特に限定されない。式（I）で示される構造を含有する本発明のポリイミド系の液晶配向処理剤の好ましい態様としては、ポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体と式（I）で示される構造を有する化合物および／または重合体とを含有することを特徴とする液晶配向処理剤や、式（I）で示される構造を有する、ポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向処理剤などが挙げられる。

更に、本発明の液晶配向処理剤の好ましい具体的例としては、▲1▼：式（I）で示される構造を有する化合物（以下、化合物[a]とする）をポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する溶液に混合させたもの、▲2▼：式（I）で示される構造を有する重合体（以下、重合体[b]とする）をポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する溶液に混合させたもの、▲3▼：式（I）で示される構造を直接導入した、ポリアミック酸またはポリイミドから選ばれる

少なくとも1種の重合体（以下、重合体〔c〕とする）を含有する溶液、が挙げられる。また、本発明の液晶配向処理剤では、これら▲1▼～▲3▼を複合して用いることももちろん好ましい。なかでも、▲3▼においては、式（I）の構造が液晶配向膜中に確実に導入され、混合物に伴う相溶性や成分の凝集といった問題が回避できるので特に好ましい。

本発明の液晶配向処理剤に含有される上記式（I）の構造において、Qは単結合または2価の有機基であり、2価の有機基は特に限定されないが、その具体例としてメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-Ph-O-Ph-$ 、 $-Ph-CH_2-Ph-$ 、 $-CH_2-Ph-CH_2-$ 及び芳香環が挙げられる。ここで、芳香環としてはフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナントレン機、ピレン基、ペリレン基、アントラセン基、フルオレン基などが挙げられる。 10

上記2価の有機基は、置換、又は無置換であっても良い。その場合の置換基は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシル基、臭素、ヨウ素、フッ素、塩素、又はトリフルオロメチル基である。好ましいQとしては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、 $-CH_2-Ph-CH_2-$ 、フルオレン基、メチレン基、エチレン基、又はプロピレン基である。

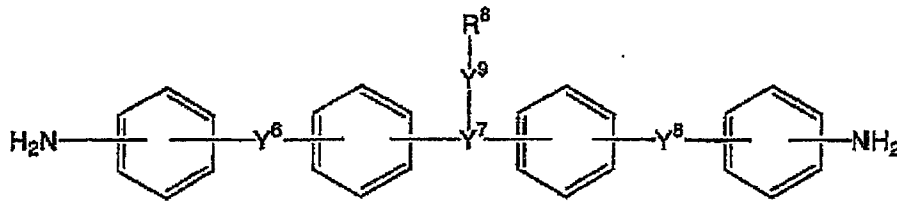
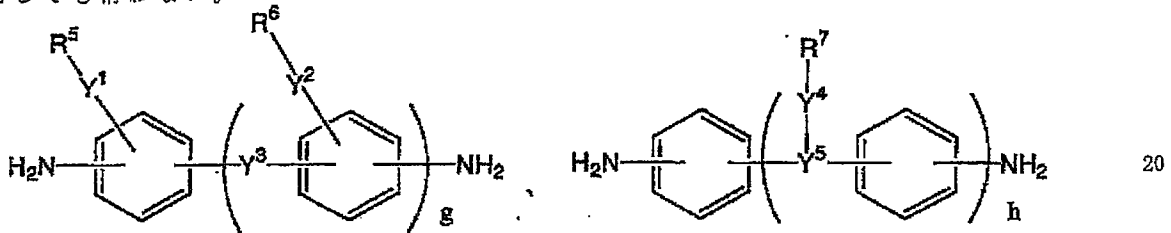
式（I）において $R^1 \sim R^4$ は芳香族基であり、特に限定されないが、具体的にはフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナントレン機、ピレン基、ペリレン基、アントラセン基、フルオレン基であり、好ましくはフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フルオレン基である。これらは置換、又は無置換であっても良く、その置換基は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシル基、アミノ基、水酸基、臭素、ヨウ素、フッ素、塩素、又はトリフルオロメチル基である。本発明の、前記▲1▼および▲2▼の形態に用いられるポリアミク酸は、一般的に液晶配向膜として用いられるポリアミク酸であり、特に限定されないが、これらは通常テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを有機溶媒中で反応させることにより得ることができる。 20

ポリアミク酸の合成反応に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）スルホン、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）メタン、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ジメチルシラン、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジントテトラカルボン酸、2, 6-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸の二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸の二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸の二無水物などが挙げられる。これらの酸二無水物は単一の化合物を使用してもよく、複数の化合物を併用することもできる。 30

ポリアミク酸の合成反応に用いられるジアミン化合物としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス（3, 5-ジ 40 50

エチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミンおよび1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサンなどの脂肪族ジアミン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどのシリコンジアミンなどが挙げられる。これらのジアミンは単一の化合物を使用してもよく、複数の化合物を併用することもできる。

さらに、上記ジアミンには、液晶傾斜配向角を高める目的で下記の構造などのジアミンを併用しても構わない。



上記式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ独立に炭素数6以上の置換基を示し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^4$ 、 $Y^6$ 、 $Y^8$ 、 $Y^9$ はそれぞれ独立に単結合、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合を示し、 $Y^3$ は単結合または炭素数1～5の直鎖状アルキル基または炭素数1～5の分岐構造を有するアルキル基を示し、 $Y^5$ 、 $Y^7$ は炭素または窒素を示し、 $g$ は0～3の整数、 $h$ は1から3の整数を示す。

液晶傾斜配向角の大きさは、上記側鎖を有するジアミンの、側鎖の大きさや量によって変化するが、側鎖の炭素数が6未満ではその導入効果が期待できず、炭素数が6以上であっても、そのジアミンの使用量が5モル%未満では導入効果が小さい。

ポリアミック酸の合成反応に用いられるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、テトラカルボン酸二無水物のモル数に対し、ジアミン化合物のモル比で0.8～1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1.0に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

重合度が小さすぎるとそこから得られる塗膜の強度が不十分となり、重合度が大きすぎると塗膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本反応における生成物の重合度は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量 {Mw} で2千～50万とするのが好ましい。

ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中で、通常0～150℃、好ましくは0～100℃の反応温度で行われる。上記有機溶媒としては、反応で生成する反応物を溶解しうるものであれば特に制限はない。その具体例を挙げるならば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサ

メチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン等が挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。さらに、ポリイミド前駆体を溶解しない溶媒であっても、重合反応により生成したポリイミド前駆体が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。

上記有機溶媒の使用量は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して0.1～30重量%になるようにするのが好ましい。

このようにして得られたポリイミド前駆体はそのまま使用することもでき、またメタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿分離させて回収した後、適当な溶媒で再溶解して用いてもよい。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミド前駆体を溶解させる物であれば特に限定されないが、その具体例としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒、m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。

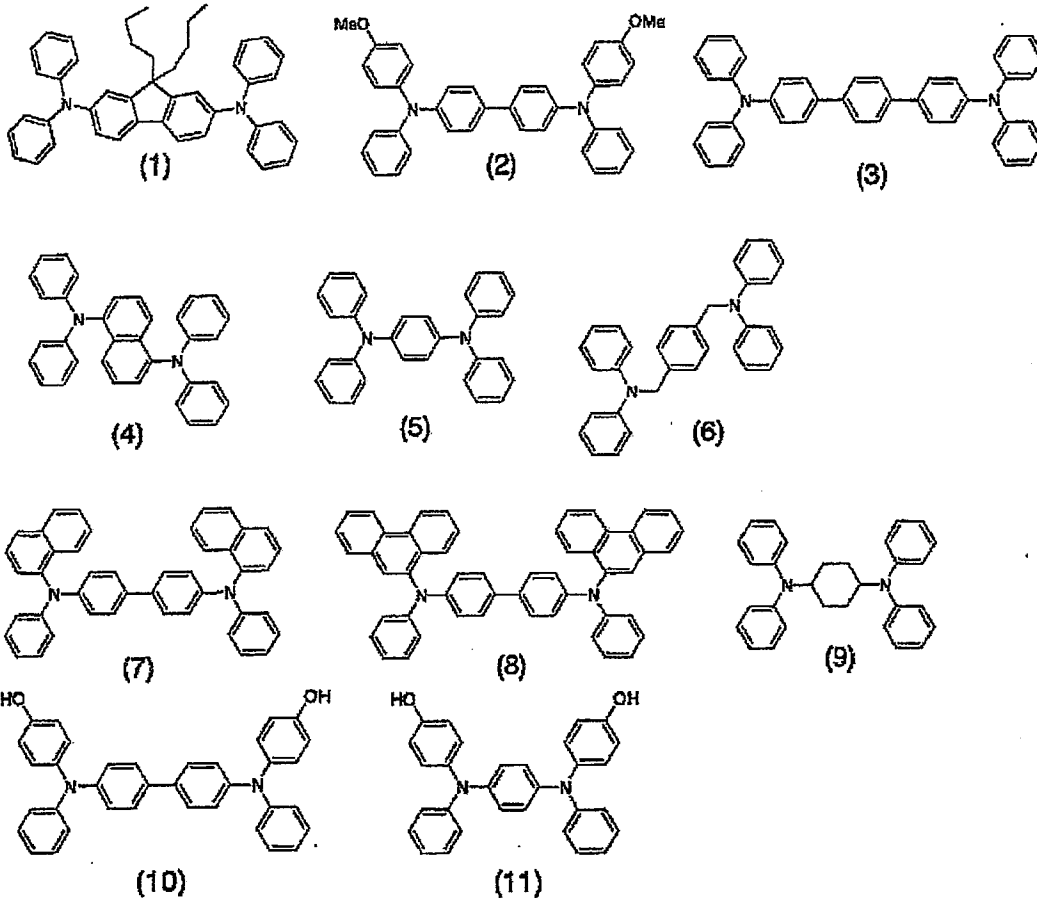
本発明において、前記▲1▼および▲2▼の形態に用いられるポリイミドは、一般的に液晶配向膜として用いられる有機溶媒可溶性のポリイミドであり、特に限定されるものではない。ここでいうポリイミドとは、ポリアミック酸の繰返し単位の全てがイミド化（脱水閉環）されていないものであっても、その範疇に含まれ、本発明の液晶配向処理剤にも好適に用いられる。これらは通常、対応するポリアミック酸を溶液中で加熱もしくは触媒の添加により、脱水閉環させることにより得ることができる。

溶液中でポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、通常50～200℃とされ、好ましくは60～170℃とされる。反応温度が50℃未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が200℃を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下することがある。

ポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加しイミド化する反応において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰返し単位1モルに対して0.01～20モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01～10モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、通常0～180℃、好ましくは10～150℃とされる。

本発明の、前記▲1▼および▲2▼の形態では、上記ポリアミック酸とポリイミドとの混合物であっても構わない。

本発明の、前記▲1▼の形態で用いられる化合物[a]は、式(I)で示される構造を有する三級ジアミン化合物であり、特に限定はされないが、その具体例の一部を下記に示す。



10

20

これらのうち、好ましくは (1) ~ (6)、(10) または (11) の化合物である。  
 化合物 [a] を得る一般的な方法は、例えば、 $H_2N-Q-NH_2$  で示される一級ジアミンまたは、 $R-NH-Q-NH-R$  で示される二級ジアミンと、 $R-X$  で示されるハロゲン化合物を窒素雰囲気下、酢酸パラジウム、*tert*-ブチルホスフィン、塩基存在下、キシレン、トルエン、ベンゼンの有機溶媒を用いて、反応温度範囲は  $90^\circ C \sim 150^\circ C$  で、3 時間以上反応させることで得ることができる。ここで、Q は一般式 (I) 中の Q と同じ二価の有機基であり、R は一般式 (I) 中の  $R^1 \sim R^4$  と同じ芳香族基であり、X は Cl、Br などのハロゲン基である。

30

本発明の、前記 ▲ 1 ▼ の形態における、化合物 [a] の混合量は、ポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の重合体の樹脂重量に対し、重量比で、0.01 ~ 0.5 であり、好ましくは、0.1 ~ 0.3 である。化合物 [a] の混合量が少なすぎると、電圧保持率、蓄積電荷特性の向上をさせる効果が期待できず、多すぎると電圧保持率特性を低下させる場合がある。

本発明の前記 ▲ 2 ▼ の形態で用いられる重合体 [b] は、式 (I) で示される構造を有する重合体であれば特に限定されない。その具体例を挙げると、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリウレタンなどが挙げられる。

40

これらの重合体を得るためには、ポリエーテルでは、式 (I) で示される構造を有する水酸基置換化合物とハロゲン置換化合物をアルカリの存在下で反応させるなどの方法、ポリエステルでは、式 (I) で示される構造を有するカルボキシ基置換化合物と多価アルコールとの重縮合反応や、式 (I) で示される構造を有する水酸基置換化合物とカルボキシ基置換化合物との重縮合反応などの方法、ポリアミドでは、式 (I) で示される構造を有するカルボキシ基置換化合物とジアミン誘導体との重縮合反応や、式 (I) で示される構造を有するアミノ基置換化合物とカルボキシ基置換化合物との重縮合反応などの方法、ポリアミック酸では、式 (I) で示される構造を有するアミン基置換化合物と酸二無水物誘導

50



体との重縮合反応などの方法、ポリイミドでは、先に得られたポリアミック酸を、熱または脱水閉環触媒で処理させたり、ポリウレタンでは、式(I)で示される構造を有するイソシアン酸エステル基置換化合物とグリコールとの重付加反応を行うなどの方法が一般的である。

上述した式(I)で示される構造を有する水酸基置換化合物は、通常の有機合成的手法で合成することができる。具体的には、水酸基およびハロゲンを含むベンゼン誘導体を、無水酢酸、ピリジンと反応させ水酸基を保護した後、 $H_2N-Q-NH_2$ で示される一級ジアミンまたは $R-NH-Q-NH-R$ で示される二級ジアミンとアルカリ存在下で反応させ、その後、酸の存在下で反応させアセチル基を脱保護させて得ることが一般的である。上述した式(I)で示される構造を有するカルボキシル基置換化合物は、通常の有機合成的手法で合成することができる。具体的には、カルボキシル基およびハロゲンを含むベンゼン誘導体を、メタノール、酸の存在下で反応させ、カルボキシル基を保護した後、 $H_2N-Q-NH_2$ で示される一級ジアミンまたは $R-NH-Q-NH-R$ で示される二級ジアミンとアルカリ存在下で反応させ、その後、酸の存在下で反応させアセチル基を脱保護させて得ることが一般的である。

上述した式(I)で示される構造を有するアミノ基置換化合物は、通常の有機合成的手法で合成することができる。具体的には、アミノ基およびハロゲンを含むベンゼン誘導体を酢酸の存在下で反応させアミノ基を保護した後、 $H_2N-Q-NH_2$ で示される一級ジアミンまたは $R-NH-Q-NH-R$ で示される二級ジアミンとアルカリ存在下で反応させ、その後、酸の存在下で反応させアセチル基を脱保護させて得ることが一般的である。上述した式(I)で示される構造を有するイソシアン酸エステル基置換化合物は、通常の有機合成的手法で合成することができる。具体的には、イソシアン酸エステル基含有ハロゲン誘導体を $H_2N-Q-NH_2$ で示される一級ジアミンまたは $R-NH-Q-NH-R$ で示される二級ジアミンとアルカリの存在下で反応させることが一般的である。

本発明の、前記▲2▼の形態における、重合体[b]の混合量は、ポリアミック酸及びポリイミドから選ばれる少なくとも1種の重合体の樹脂重量に対し、重量比で、0.01~0.5であり、好ましくは、0.1~0.3である。重合体[b]の混合量が少なすぎると、電圧保持率、蓄積電荷特性の向上をさせる効果が期待できず、多すぎると電圧保持率特性を低下させる場合がある。

本発明の、前記▲3▼の形態で用いられる重合体[c]は、式(I)で示される構造を有するジアミン化合物を原料の一部として用いて、テトラカルボン酸およびその他のジアミン化合物との共重合によりポリアミック酸の重合体[c]を得ることができ、さらに該ポリアミック酸をイミド化することにより、ポリイミドの重合体[c]を得ることができる。上記共重合に用いられる、テトラカルボン酸二無水物およびその他のジアミン化合物は、一般的にポリアミック酸およびポリイミドの重合に用いられるものであって、特に限定されるものではない。その具体例としては、前記▲1▼および▲2▼の形態に用いられるポリアミック酸で示したテトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物を用いることができる。

また、式(I)で示される構造を有するジアミン化合物は、通常のジアミン化合物と同様に用いることができるので、前記▲1▼および▲2▼の形態に用いられるポリアミック酸を得る方法および、ポリイミドを得る方法をそのまま適用することができる。

式(I)で示される構造を有するジアミン化合物を得るには、式(I)で示される構造を有するビスフェノール化合物と芳香族ハロゲン化ニトロ化合物をジメチルアセトアミド中塩基存在下で、120℃~140℃で反応させることでジニトロ化合物とし、さらにパラジウム-カーボンと水素によりニトロ基を還元してアミノ基に変換する方法などがある。重合体[c]を得るに際し、式(I)で示される構造を有するジアミン化合物の使用割合としては、反応させる総ジアミン化合物を1とした時に0.01~0.5であり、好ましくは0.05~0.3である。使用割合が少なすぎると、電圧保持率、蓄積電荷特性の向上をさせる効果が期待できず、多すぎると電圧保持率特性を低下させる場合がある。

本発明の液晶配向処理剤に使用される溶媒は、含有される組成物を溶解させる物であれば

10

20

30

40

50

特に限定されないが、その例としては2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

また、単独では溶解させない溶媒であっても、溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えて使用することができる。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどが挙げられる。

このようにして得られる本発明の液晶配向処理剤における固形分の含量は、均一な溶液であれば特に限定されないが、通常、1~15重量%、好ましくは2~8重量%である。

また、ポリイミド樹脂膜と基板の密着性をさらに向上させる目的で、カップリング剤などの添加剤を加えることもできる。

本発明の液晶配向処理剤は、基板上に均一な膜を形成した後、ラビングや光照射などで配向処理をして、または配向処理無しで液晶配向膜として用いることができる。

本発明における液晶表示素子は、本発明の液晶配向処理剤を電極付き基板に塗布し、乾燥、焼成、ラビングなどの処理を行い液晶配向膜とした後、公知の方法で液晶セルを作成して液晶表示素子とした物である。

電極付き基板の基材としては、ガラス、プラスチックなどの透明な物が使用でき、反射型の液晶表示素子ではシリコンウエハー等の不透明な物でも片側の基板のみになれば使用できる。同様に電極も、ITOなどの透明な材料の他、アルミ等の光を反射する材料でも反射型液晶表示素子には使用できる。

本発明における液晶配向処理剤の塗布方法は、特に限定はされないが、例えば、ロールコーター法、スピンナー法、印刷法などが挙げられ、生産性の面から、工業的には転写印刷法が広く用いられている。

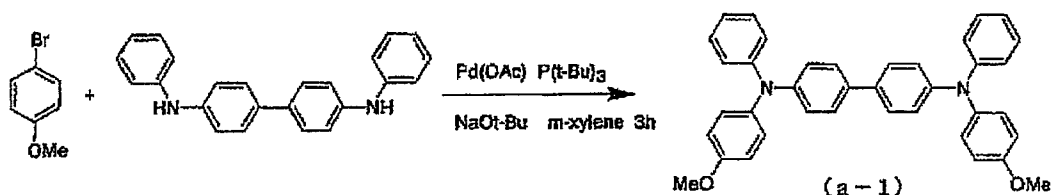
配向処理剤を塗布した後の乾燥は、焼成までの間に塗膜形状が変形しない程度に溶媒が蒸発していれば良く、その乾燥手段については特に限定されない。

本発明における液晶配向処理剤の焼成は、100~350℃の任意の温度で行うことができるが、好ましくは150℃~300℃であり、さらに好ましくは200℃~250℃である。液晶配向処理剤中にポリアミク酸を含有する場合は、この焼成温度によってポリアミク酸からポリイミドへの転化率に変化するが、本発明における液晶配向処理剤は、必ずしも100%イミド化させる必要は無い。ただし、液晶セル製造行程で必要とされる、シール剤硬化などの熱処理温度より、10℃以上高い温度で焼成することが好ましい。上記焼成を行った後、必要に応じてラビングに代表される配向処理を行い、液晶配向膜とすることができる。

以上のように、本発明の液晶表示素子は、本発明の液晶配向処理剤から形成された液晶配向膜を備えた液晶表示素子であり、TN素子、STN素子、TFE液晶素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子に適用可能である。

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、これに限定されるものではない。

#### <合成例1>

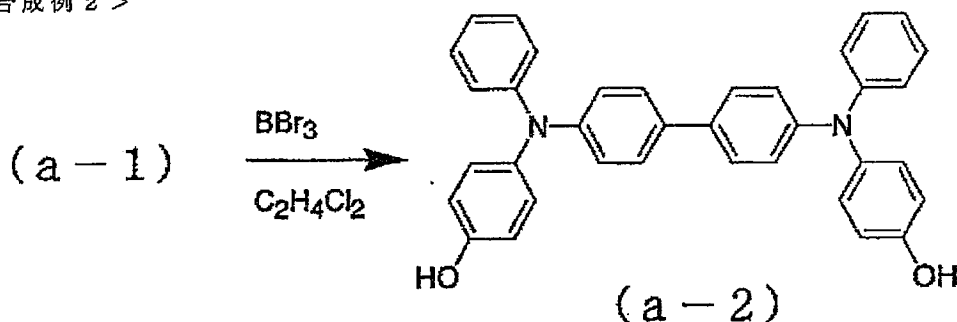


窒素雰囲気下中 500 ml の四つ口フラスコに *m*-キシレン 20 ml、酢酸パラジウム (II) 0.42 g {0.0018 mol}、*tert*-ブチルホスフェン 1.5 g {0.0075 mol} を入れ 10 分間攪拌した後、4-ブロモアニソール 35 g {0.187 mol} の *m*-キシレン溶液 100 ml を滴下し、さらに 10 分間攪拌させた。

10

次に、*N,N'*-ジフェニルベンジジン 25 g {0.075 mol} の *m*-キシレン溶液 200 ml を加えた後、ナトリウム-*tert*-ブトキシド 15.86 g {0.165 mol} を入れ、110℃で 3 時間反応させた。反応終了後、容器中へ水を滴下し、ジエチルエーテルにより抽出した。硫酸ナトリウムにより脱水後、硫酸ナトリウムをろ別し、エバポレータにより溶媒を留去した。粗生成物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー法 (クロロホルム : *n*-ヘキサン = 1 : 1) により精製を行い化合物 (a-1) を得た。

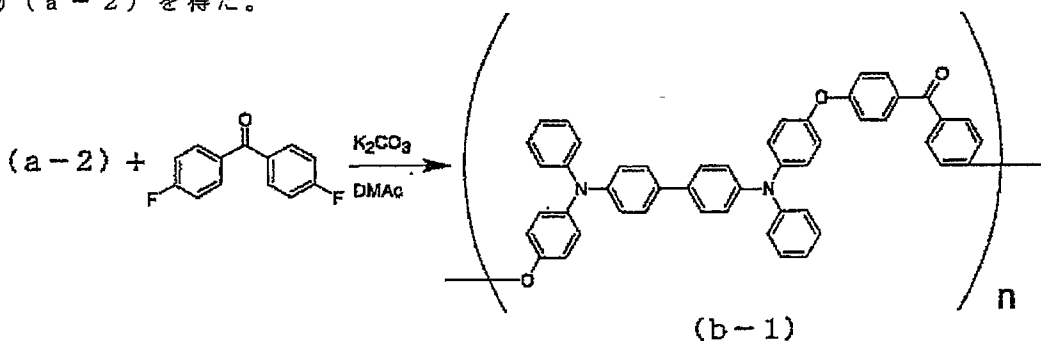
<合成例 2>



20

窒素雰囲気下中、500 ml の四つ口フラスコに三臭化ホウ素 16 g {0.16 mol}、ジクロロエタン溶液 100 ml を入れ、-75℃に冷却した。化合物 (a-1) 18 g {0.033 mol} を 50 ml のジクロロエタンに溶解させ、ゆっくり滴下した。滴下後放冷し、8 時間反応させた。反応終了後、水とジエチルエーテルを入れ油層を取り出し、硫酸ナトリウムにより脱水し、エバポレータにより溶媒を留去した。粗生成物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー法 (酢酸エチル : *n*-ヘキサン = 1 : 4) 精製を行い化合物 (a-2) を得た。

30

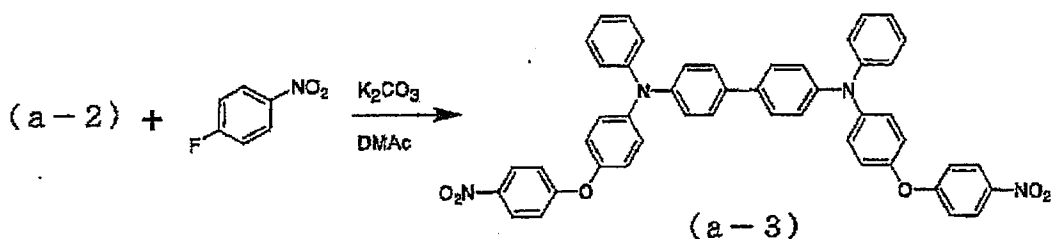


40

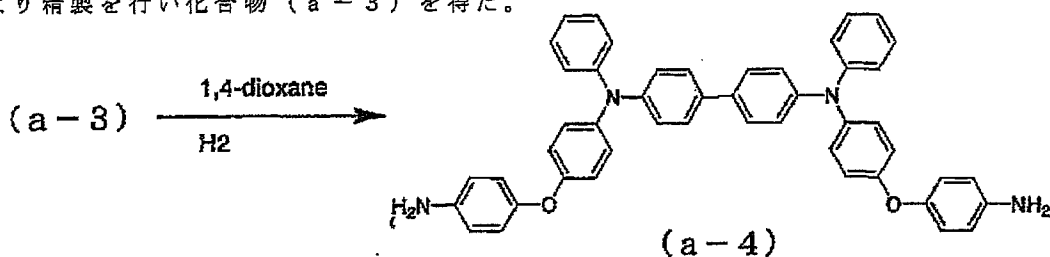
窒素雰囲気下中、200 ml のナスフラスコに化合物 (a-2) 0.124 g {0.00057 mol} と 4-フルオロベンゾフェノン 0.3 g {0.00057 mol} と炭酸カリウム 0.13 g {0.001 mol} をジメチルアセトアミド (以下 DMAc と略す) 20 ml 中、140℃で 3 時間反応させた。アセトンで再沈精製を 3 回繰り返して精製を行い重合体 (b-1) を得た。GPC 法により測定した重合体 (b-1) の数平均分子量は {*M*<sub>n</sub> = 15000, *M*<sub>w</sub> = 30000} であった。

<合成例 3>

50



窒素雰囲気下中、200 ml の四つ口フラスコに化合物 (a-2) 5 g {0.01 mol} と 4-フルオロニトロベンゼン 0.484 g {0.044 mol} と炭酸カリウム 12.16 g {0.088 mol} を DMAc 40 ml、140℃ で 3 時間反応させ後、水とクロロホルムを入れ油層を抽出した。硫酸ナトリウムで脱水後、エバポレータで溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー法 (クロロホルム : n-ヘキサン = 3 : 1) により精製を行い化合物 (a-3) を得た。



200 ml の四つ口フラスコに化合物 (a-3) 6.5 g {0.0085 mol} を 1,4-ジオキサン 40 ml に溶解させ、パラジウム-炭素 (5% [Pd/C]) {0.0017 mol} を入れ水素置換を行い、60℃ で 48 時間反応させた。反応終了後、パラジウム-炭素をろ別し溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー法 (クロロホルム : ジオキサン = 20 : 1) により精製を行い化合物 (a-4) を得た。

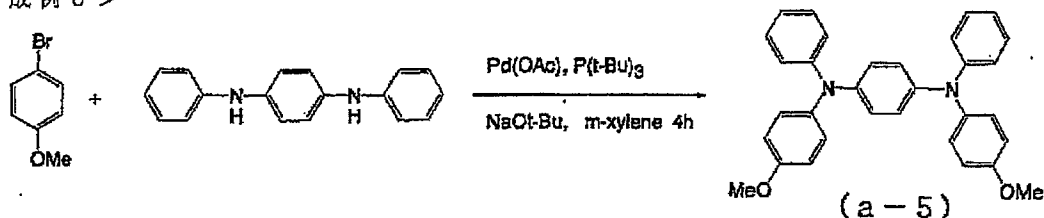
#### <合成例 4>

窒素気流下中、500 ml の四つ口フラスコに、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (以下 DDE と略す) 5 g {0.025 mol} と化合物 (a-4) 1.95 g {0.0028 mol} とを、N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP と略す) 69.6 g に溶解させた後、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (以下 CBDA と略す) 5.33 g {0.0272 mol} を入れ、5 時間重合しポリアミック酸 (c-1) の溶液を得た。GPC 法により測定したポリアミック酸 (c-1) の数平均分子量と重量平均分子量はそれぞれ、{Mn = 15000, Mw = 35000} であった。

#### <合成例 5>

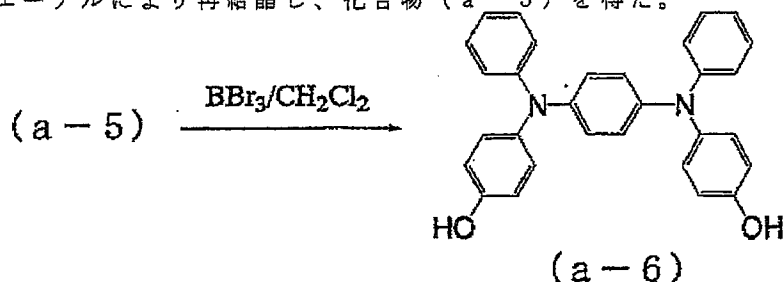
窒素気流下中、500 ml の四つ口フラスコに、DDE 5.6 g {0.028 mol} を NMP 69.6 g に溶解させた後、CBDA 5.33 g {0.0272 mol} 入れ、5 時間重合しポリアミック酸 (d) の溶液を得た。GPC 法により測定したポリアミック酸 (d) の数平均分子量と重量平均分子量はそれぞれ、{Mn = 30000, Mw = 66000} であった。

#### <合成例 6>



窒素雰囲気下中 500 ml の四つ口フラスコに m-キシレン 25 ml、酢酸パラジウム (II) 0.435 g {0.0019 mol}、tert-ブチルホスフェン 1.57 g {

0.0078 mol} を入れ 10 分間攪拌した後、4-ブロモアニソール 15.95 g {0.0853 mol} の *m*-キシレン溶液 83 ml を滴下し、さらに 10 分間攪拌させた。次に、*N,N'*-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン 10.09 g {0.0388 mol} の *m*-キシレン溶液 150 ml を加えた後、ナトリウム-*tert*-ブトキシド 11.17 g {0.1163 mol} を入れ、110℃で 4 時間反応させた。反応終了後、反応液をセライトろ過し、ろ液をエバポレータにより溶媒留去した。得られた残渣をジエチルエーテルにより再結晶し、化合物 (a-5) を得た。



10

窒素雰囲気下中、500 ml の四つ口フラスコに化合物 (a-5) 13.75 g {0.029 mol} - ジクロロメタン溶液 172 ml を入れ、-78℃に冷却した。この反応溶液に三臭化ホウ素 21.89 g {0.087 mol} - ジクロロメタン溶液 115 ml をゆっくり滴下した。滴下後放冷し、8 時間反応させた後、反応溶液をジエチルエーテルにて希釈した。この溶液に 1 N の HCl を入れ有機層を抽出した。得られた有機層をチオ硫酸ナトリウムにて洗浄した後、硫酸ナトリウムにて乾燥し、エバポレータにより溶媒を留去した。粗生成物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー法 (酢酸エチル: *n*-ヘキサン = 1:4) にて精製を行い化合物 (a-6) を得た。

20

#### <合成例 7>

窒素気流下中、500 ml の四つ口フラスコに、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物 8.4 g {0.028 mol} を NMP 69.1 g に溶解させた後、*p*-フェニレンジアミン 2.73 g {0.025 mol} と 1,3-ジアミノ-4-オクタデシルオキシベンゼン 1.06 g {0.0028 mol} とを入れ、室温で 10 時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

このポリアミック酸溶液 50 g に NMP 75 g、イミド化触媒として無水酢酸 18 g、ピリジン 8.3 g を加え、50℃で 3 時間反応させ、ポリイミド樹脂溶液を得た。この溶液を 800 ml のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿をろ別・洗浄し、乾燥し、ポリイミド (e) の粉末を得た。GPC 法により測定したポリイミド (e) の数平均分子量と重量平均分子量はそれぞれ、{ $M_n = 15000$ ,  $M_w = 50000$ } であった。

30

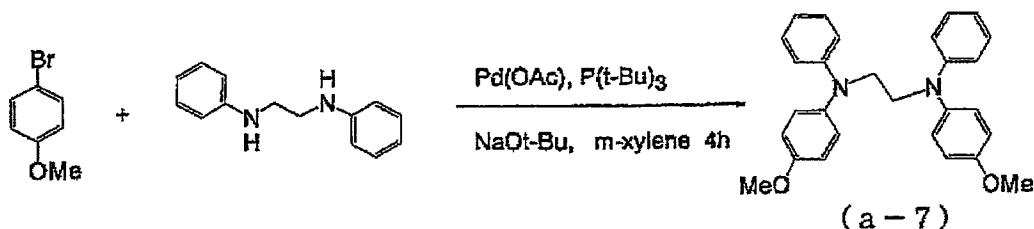
#### <合成例 8>

窒素気流下中、500 ml の四つ口フラスコに、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物 8.4 g {0.028 mol} を NMP 78.4 g に溶解させた後、*p*-フェニレンジアミン 2.43 g {0.022 mol} と 1,3-ジアミノ-4-オクタデシルオキシベンゼン 1.06 g {0.0028 mol} と化合物 (a-4) 1.95 g {0.0028 mol} とを入れ、室温で 10 時間反応させポリアミック酸溶液を得た。

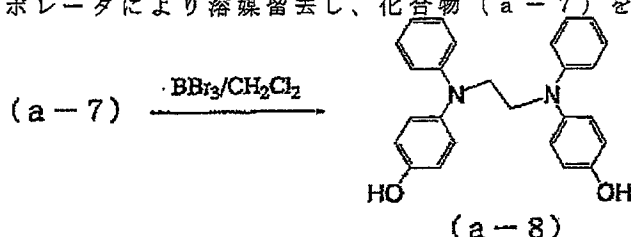
40

このポリアミック酸溶液 50 g に NMP 75 g、イミド化触媒として無水酢酸 18 g、ピリジン 8.3 g を加え、50℃で 3 時間反応させ、ポリイミド樹脂溶液を得た。この溶液を 800 ml のメタノール中に投入し、得られた白色沈殿をろ別・洗浄し、乾燥し、ポリイミド (c-2) の粉末を得た。GPC 法により測定したポリイミド (c-2) の数平均分子量と重量平均分子量はそれぞれ、{ $M_n = 15000$ ,  $M_w = 50000$ } であった。

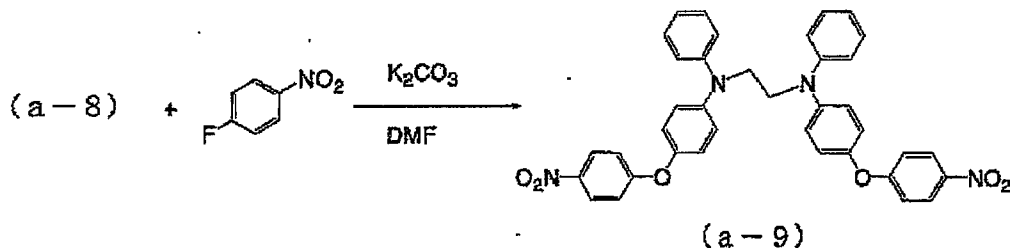
#### <合成例 9>



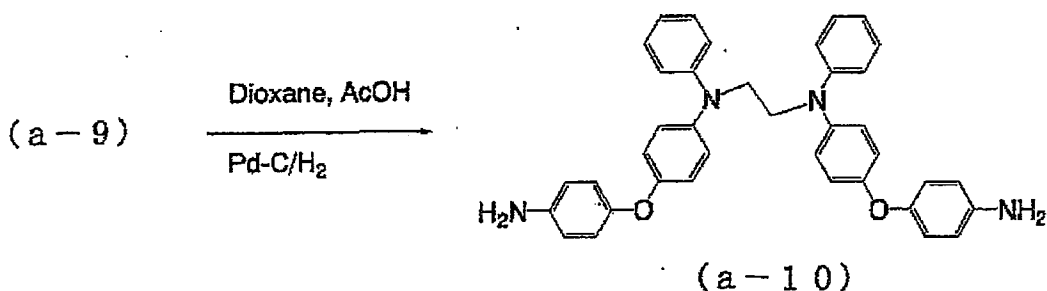
窒素雰囲気下中 500 ml の四つ口フラスコに *m*-キシレン 30 ml、酢酸パラジウム (II) 0.56 g {0.0025 mol}、*tert*-ブチルホスフェン 2.02 g {0.01 mol} を入れ 10 分間攪拌した後、4-ブロモアニソール 20.57 g {0.11 mol} の *m*-キシレン溶液 20 ml を滴下し、さらに 10 分間攪拌させた。次に、N,N'-ジフェニルエチレンジアミン 10.61 g {0.05 mol} の *m*-キシレン溶液 180 ml を加えた後、ナトリウム-*tert*-ブトキシド 14.42 g {0.15 mol} を入れ、130℃で 4 時間反応させた。反応終了後、反応液をろ過し、ろ取物をトルエンにて溶解した。これに活性白土を加え、70℃で一時間攪拌した後、反応液を濾過した。ろ液をエバポレータにより溶媒留去し、化合物 (a-7) を得た。



窒素雰囲気下中、500 ml の四つ口フラスコに化合物 (a-7) 9.81 g {0.0231 mol} - ジクロロメタン溶液 231 ml を入れ、0℃に冷却した。この反応溶液に三臭化ホウ素 57.8 ml {0.0578 mol} - ジクロロメタン溶液 58 ml をゆっくり滴下した。滴下後 0℃にて 16 時間反応させた後、反応溶液に 1 N の HCl を入れ 30 分間攪拌した。これを濾過し、得られたろ取物の脱塩操作を行い化合物 (a-8) を得た。



窒素雰囲気下中、200 ml の四つ口フラスコに化合物 (a-8) 9.912 g {0.025 mol} を DMF 120 ml に溶解させ、この反応溶液に 4-フルオロニトロベンゼン 5.79 ml {0.055 mol} と炭酸カリウム 7.602 g {0.055 mol}、DMF 46.5 ml を加え、130℃で 3 時間反応させた。この後、水 777 ml を加え 1 時間攪拌した。この反応溶液を遠心分離し、得られた沈殿物をメタノールで 4 回洗浄した。これを濾過し、得られたろ取物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー法 (クロロホルム : *n*-ヘキサン = 2 : 1) により精製を行い化合物 (a-9) を得た。



500 ml の四つ口フラスコに化合物 (a-9) 5.11 g {0.008 mol} を1, 4-ジオキサン 36 ml に溶解させた後、酢酸 5.25 ml-水 2.63 ml 溶液を加えた。この反応溶液にパラジウム-炭素 (5% [Pd/C]) {0.00016 mol} を入れ水素置換を行い、50℃で5日間反応させた。反応終了後、パラジウム-炭素をろ別し溶媒を留去した。得られた残渣をトルエンに溶解し、活性白土を加えた後、反応溶液を1時間還流した。この反応溶液を濾過し、溶媒を留去することにより化合物 (a-10) を得た。

#### <合成例 10>

窒素気流下中、500 ml の四つ口フラスコに、DDE 5 g {0.025 mol} と化合物 (a-10) 1.62 g {0.0028 mol} とを、NMP 67.7 g に溶解させた後、CBDA 5.33 g {0.0272 mol} を入れ、5時間重合しポリアミック酸 (c-3) の溶液を得た。GPC法により測定したポリアミック酸 (c-3) の数平均分子量と重量平均分子量はそれぞれ、{Mn=15000, Mw=35000} であった。

#### <実施例 1>

合成例 5 で得られたポリアミック酸 (d) の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 wt % とした。この溶液に、合成例 1 で得られた化合物 (a-1) を添加し、24時間攪拌して、本発明の液晶配向処理剤を得た。化合物 (a-1) の添加量はポリアミック酸 (d) の樹脂分に対し、15 wt % とした。

#### 液晶セルの作成

I TO 電極付基板に、上記の液晶配向処理剤をスピンコートし (1st: 300 rpm [5 sec], 2nd: 3000 rpm [20 sec])、80℃にて5分間乾燥した後、200℃で60分間焼成した。塗膜面をラビング装置にてラビングして配向処理し、液晶配向膜とした。6 μm のスペーサーを液晶配向膜面に散布した後、ラビング方向が直交するように組み合わせ、ギャップ 6 μm のツイストネマチック (TN) セルを作成した。このセルに液晶 (メルク製: MLC-2003) を注入し、注入口を封止し液晶セルとした。

#### 電圧保持率および蓄積電荷の評価

電圧保持率は、23℃または90℃で、液晶セルに±5 V、パルス幅 64 μs、周波数 64 Hz の電圧を印可し、測定を行った。

また、蓄積電荷は、直流 3 V を重畳した 30 Hz / ±3 V の矩形波を 23℃で60分印可し、直流 3 V を切った直後の液晶セル内に残る蓄積電圧を光学的フリッカー消去法で測定した。

その結果、電圧保持率は 23℃で 98%、90℃で 72% であり、蓄積電荷は 0.1 V であった。

#### <実施例 2 ~ 実施例 4>

実施例 1 において、化合物 (a-1) の添加量をそれぞれ 5 wt %、25 wt %、40 wt % とした以外は、実施例 1 と同様に液晶配向処理剤を調製し、評価を行った。この結果は後述する表 1 に示す。

#### <実施例 5 ~ 実施例 7>

実施例 1 において、化合物 (a-1) に変えて、合成例 2 で得られた重合体 (b-1) をそれぞれ 10 wt %、15 wt %、25 wt % 添加した以外は、実施例 1 と同様に液晶配向処理剤を調製し、評価を行った。この結果は後述する表 1 に示す。

## &lt;比較例 1&gt;

合成例 5 で得られたポリアミック酸 (d) の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 w t % の液晶配向処理剤とした。この液晶配向処理剤を実施例 1 と同様に評価した。この結果は後述する表 1 に示す。

## &lt;比較例 2&gt;

合成例 5 で得られたポリアミック酸 (d) の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 w t % とした。この溶液に、N, N, N-トリフェニルアミン (以下 TPA と略す) を添加し、24 時間攪拌して、液晶配向処理剤とした。TPA の添加量はポリアミック酸 (d) の樹脂分に対し、10 w t % とした。この液晶配向処理剤を実施例 1 と同様に評価した。この結果は後述する表 1 に示す。

## &lt;比較例 3&gt;

比較例 3 において、TPA の添加量を 20 w t % とした以外は比較例 3 と同様に液晶配向処理剤を調製し、実施例 1 と同様に評価した。この結果は後述する表 1 に示す。

## &lt;実施例 8&gt;

合成例 4 で得られたポリアミック酸 (c-1) の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 w t % である本発明の液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を、塗膜の焼成温度を 230℃ とした以外は実施例 1 と同様に評価した。なお、液晶セルは電圧保持率と蓄積電荷の評価を行った後、60℃ で 24 時間加熱処理し、再び電圧保持率と蓄積電荷の評価を行った。この結果は後述する表 2 に示す。

## &lt;比較例 4&gt;

合成例 5 で得られたポリアミック酸 (d) の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 w t % の液晶配向処理剤とした。この液晶配向処理剤を、塗膜の焼成温度を 230℃ とした以外は実施例 1 と同様に評価した。なお、液晶セルは電圧保持率と蓄積電荷の評価を行った後、60℃ で 24 時間加熱処理し、再び電圧保持率と蓄積電荷の評価を行った。この結果は後述する表 2 に示す。

表 1

|     | 重合体 | 化合物[a] |     | 重合体[b] |     | その他の化合物 |     | 電圧保持率 |     | 蓄積電荷 |
|-----|-----|--------|-----|--------|-----|---------|-----|-------|-----|------|
|     |     | 種類     | 添加量 | 種類     | 添加量 | 種類      | 添加量 | 23℃   | 90℃ |      |
| 実施例 |     |        |     |        |     |         |     |       |     |      |
| 1   | d   | a-1    | 15  | —      | —   | —       | —   | 98%   | 72% | 0.1V |
| 2   | d   | a-1    | 5   | —      | —   | —       | —   | 99%   | 68% | 0.7V |
| 3   | d   | a-1    | 25  | —      | —   | —       | —   | 98%   | 54% | 0.1V |
| 4   | d   | a-1    | 40  | —      | —   | —       | —   | 97%   | 39% | 0.1V |
| 5   | d   | —      | —   | b-1    | 10  | —       | —   | 98%   | 90% | 0V   |
| 6   | d   | —      | —   | b-1    | 15  | —       | —   | 98%   | 91% | 0V   |
| 7   | d   | —      | —   | b-1    | 25  | —       | —   | 97%   | 87% | 0V   |
| 比較例 |     |        |     |        |     |         |     |       |     |      |
| 1   | d   | —      | —   | —      | —   | —       | —   | 98%   | 57% | 1V   |
| 2   | d   | —      | —   | —      | —   | TPA     | 10  | 97%   | 36% | 1V   |
| 3   | d   | —      | —   | —      | —   | TPA     | 20  | 96%   | 34% | 1V   |



表 2

|          | 重合体 | 液晶セル作成直後 |     |      | 60℃/24時間処理後 |     |      |
|----------|-----|----------|-----|------|-------------|-----|------|
|          |     | 電圧保持率    |     | 蓄積電荷 | 電圧保持率       |     | 蓄積電荷 |
|          |     | 23℃      | 90℃ |      | 23℃         | 90℃ |      |
| 実施例<br>8 | c-1 | 95%      | 67% | 0.1V | 97%         | 69% | 0.1V |
| 比較例<br>4 | d   | 98%      | 63% | 1.5V | 95%         | 30% | 1.4V |

10

## &lt;実施例 9&gt;

合成例 10 で得られたポリアミック酸 (c-3) の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 wt % である本発明の液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を、塗膜の焼成温度を 230℃ とした以外は実施例 1 と同様に評価した。その結果、電圧保持率は 23℃ で 98%、90℃ で 69%、蓄積電荷は 0.3V であった。

## &lt;実施例 10&gt;

合成例 7 で得られたポリイミド (e) の粉末を NMP に溶解させ樹脂濃度 4 wt % とした。この溶液に、合成例 2 で得られた化合物 (a-2) を添加し、24 時間攪拌して、本発明の液晶配向処理剤を得た。化合物 (a-2) の添加量はポリイミド (e) の樹脂分に対し、1 wt % とした。この液晶配向処理剤を用い、塗膜の焼成温度を 230℃ とした以外は実施例 1 と同様に評価を行った。この結果は後述する表 3 に示す。

20

## &lt;実施例 11&gt;

実施例 10 において、化合物 (a-2) に替えて化合物 (a-1) を添加し、24 時間攪拌して、本発明の液晶配向処理剤を得た。化合物 (a-1) の添加量はポリイミド (e) の樹脂分に対し、1 wt % とした。この液晶配向処理剤を用い、塗膜の焼成温度を 230℃ とした以外は実施例 1 と同様に評価を行った。この結果は後述する表 3 に示す。

## &lt;実施例 12&gt;

実施例 10 において、化合物 (a-2) に替えて化合物 (a-6) を添加し、24 時間攪拌して、本発明の液晶配向処理剤を得た。化合物 (a-6) の添加量はポリイミド (e) の樹脂分に対し、1 wt % とした。この液晶配向処理剤を用い、塗膜の焼成温度を 230℃ とした以外は実施例 1 と同様に評価を行った。この結果は後述する表 3 に示す。

30

## &lt;実施例 13&gt;

合成例 8 で得られたポリイミド (c-2) の粉末を NMP に溶解させ樹脂濃度 4 wt % である本発明の液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を、塗膜の焼成温度を 230℃ とした以外は実施例 1 と同様に評価した。この結果は後述する表 3 に示す。

## &lt;比較例 5&gt;

合成例 7 で得られたポリイミド (e) の粉末を NMP に溶解させ樹脂濃度 4 wt % の液晶配向処理剤とした。この液晶配向処理剤を用い、塗膜の焼成温度を 230℃ とした以外は実施例 1 と同様に評価した。この結果は後述する表 3 に示す。

表 3

40

|           | 重合体 | 化合物[a] |     | 電圧保持率 |     | 蓄積電荷 |
|-----------|-----|--------|-----|-------|-----|------|
|           |     | 種類     | 添加量 | 23℃   | 90℃ |      |
| 実施例<br>10 | e   | a-2    | 1   | 99%   | 86% | 0.3V |
| 11        | e   | a-1    | 1   | 99%   | 85% | 0.6V |
| 12        | e   | a-6    | 1   | 99%   | 82% | 0.6V |
| 13        | c-2 | —      | —   | 99%   | 86% | 0V   |
| 比較例<br>5  | e   | —      | —   | 99%   | 85% | 1.5V |

50

#### 産業上の利用可能性

式（１）で示される構造を含有する本発明のポリイミド系の液晶配向処理剤によれば、電圧保持率を向上させ、または殆ど低下させず、かつ蓄積電荷が低減された液晶配向膜を得ることができ、また、優れた液晶素子を得ることができる。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT  |   | International application No.<br>PCT/JP02/05798                                |
|--|---|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>Int.Cl. <sup>7</sup> C08L79/08, C08K5/18, C08G73/10, G02F1/1337<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minkowski documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl. <sup>7</sup> C08L79/00-79/08, C08G73/00-73/26, C08K3/00-13/08, G02F1/1337<br>Documentation searched other than minkowski documentation in the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base used, where practicable, search terms used)<br>CAS ONLINE  |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage   | Relevant to claim No.  |
| A  | JP 9-298089 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.),<br>18 November, 1997 (18.11.97),<br>Full text (Family: none)   | 1-8  |
| A  | JP 6-338392 A (Coppen Printing Co., Ltd.),<br>06 December, 1994 (06.12.94),<br>Full text (Family: none)   | 1-8  |
| A  | JP 62-280288 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>05 December, 1987 (05.12.87),<br>(Family: none)   | 1-8  |
| A  | US 3990984 A (Agence Nationale de Valorisation<br>de la Recherche),<br>09 November, 1976 (09.11.76),<br>Full text<br>& JP 50-142481 A            & DE 2514629 A<br>& FR 2266541 A | 1-8  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C1. <input type="checkbox"/> See patent family names.   |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not<br>considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing<br>date<br>"L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is<br>cited to establish the publication date of another citation or other<br>special reasons (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other<br>means<br>"P" document published prior to the international filing date but later<br>than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or<br>priority date and not in conflict with the application but cited to<br>understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be<br>considered novel or cannot be considered to involve an inventive<br>step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be<br>considered to involve an inventive step when the document is<br>combined with one or more other such documents, such<br>as documents relating to the same patent family<br>"Z" document of particular relevance; the claimed invention cannot be<br>considered to involve an inventive step when the document is<br>combined with one or more other such documents, such<br>as documents relating to the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>09 July, 2002 (09.07.02)  |   | Date of mailing of the international search report<br>23 July, 2002 (23.07.02) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office   |   | Authorized officer   |
| Facsimile No.  |   | Telephone No.  |

|  |   |                                      |
|--|---|--------------------------------------|
| 国際調査報告   |   | 国際出願番号 PCT/JP02/05798                |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  |   |                                      |
| Int. Cl. <sup>7</sup> C08L 79/08, C08K 5/18, C08G 73/10, G02F 1/1337   |   |                                      |
| B. 審査を行った分野  |   |                                      |
| 審査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))   |   |                                      |
| Int. Cl. <sup>7</sup> C08L 79/00-79/08, C08G 73/00-73/26<br>C08K 3/00-13/08, G02F 1/1337   |   |                                      |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの   |   |                                      |
| 国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した範囲)  |   |                                      |
| CAS ONLINE   |   |                                      |
| C. 関連すると認められる文献  |   |                                      |
| 引用文献の<br>カテゴリ  | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                         | 関連する<br>請求の範囲の番号                     |
| A  | J P 9-298089 A (沖電気工業株式会社) 1997. 1<br>1. 18, 全文 (ファミリーなし) | 1-8                                  |
| A  | J P 6-338892 A (凸版印刷株式会社) 1994. 12.<br>06, 全文 (ファミリーなし)   | 1-8                                  |
| A  | J P 62-280288 A (日産自動車株式会社) 1987. 1<br>2. 05, (ファミリーなし)   | 1-8                                  |
| A  | US 3990984 A (Agence Nationale de Valorisation de         | 1-8                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 関の続きにも文献が引用されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別添を参照。   |   |                                      |
| * 引証文献のカテゴリ<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に基拠を構成する文献又は他の文献の発行日よりしくは他の特許な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 図面による開示、引用、表示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願        |   |                                      |
| の目的後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先権日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、特許の原案又は発明の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性は過半数にないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「Z」 同一パテントファミリー文献 |   |                                      |
| 国際調査を完了した日   | 09.07.02  | 国際調査報告の送達日 23.07.02                  |
| 国際調査機関の名称及び住所<br>日本特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号 100-8915<br>東京都千代田区霞が根三丁目4番3号  | 特許庁審査官 (指図のある職員)<br>小野寺 秀                                 | 4J 2941<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3455 |

| 国際調査報告              |   | 国際出願番号 PCT/JP02/05798 |
|---------------------|---|-----------------------|
| C (特許) 関連すると認められる文献 |   |                       |
| 引用文献の<br>カテゴリ       | 引用文献名、及び一語の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号      |
|                     | In Recherche) 1976. 11. 09, 全文<br>& JP 50-142481 A & DE 2514629 A<br>& FR 2266541 A |                       |

---

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 秀幸

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。